#### Attorney Docket No. 15162/03460

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re

U.S. application:

Shoji KOTANI and Hideaki UEDA

For:

RECORDING METHOD AND RECORDING

APPARATUS FOR THERMOREVERSIBLE

RECORDING MEDIUM

U.S. Serial No.:

To Be Assigned

Filed:

Concurrently

Group Art Unit:

To Be Assigned

Examiner:

To Be Assigned

EXPRESS MAIL MAILING LABEL NO.: EL237997514US

DATE OF DEPOSIT: MARCH 27, 2001

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. § 1.10 on the dated indicated above and is addressed to the BOX PATENT APPLICATION, Assistant Director for Patents, Washington, DC 20231.

Derrick Gordon

Name of Person Mailing Paper or Fee

Signature

**MARCH 27, 2001** 

Date of Signature

#### BOX PATENT APPLICATION

Assistant Director for Patents Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

#### CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Submitted herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2000-091611 filed March 29, 2000. Priority benefit under 35 U.S.C. § 119/365 for this Japanese patent application is claimed for the above-identified United States patent application.

Respectfully submitted,

Bv.

James W. Williams

Registration No. 20,047

Attorney for Applicants

JWW/fis

SIDLEY & AUSTIN

717 North Harwood, Suite 3400

Dallas, Texas 75201-6507

(214) 981-3328 (direct)

(214) 981-3300 (main)

(214) 981-3400 (facsimile)

March 27, 2001



## 日本国特許庁 PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 3月29日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-091611

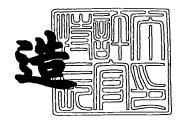
出 願 人 Applicant (s):

ミノルタ株式会社

2001年 1月26日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office





#### 特2000-091611

【書類名】

特許願

【整理番号】

ML11622-01

【提出日】

平成12年 3月29日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B41M 5/28

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際

ビル ミノルタ株式会社内

【氏名】

小谷 昌二

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際

ビル ミノルタ株式会社内

【氏名】

植田 秀昭

【特許出願人】

【識別番号】

000006079

【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社

【代理人】

【識別番号】

100091432

【弁理士】

【氏名又は名称】

森下 武一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

007618

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9716117

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可逆性記録媒体への記録方法及び記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コレステリック液晶材料を含む感熱記録層を設けた多色表示可能な熱可逆性記録媒体に、加熱温度が低温になるほどエネルギーの印加時間を長くすることにより記録を行うことを特徴とする記録方法。

【請求項2】 前記熱可逆性記録媒体へのエネルギー印加時間をパルスの時間幅及び/又は数で調整することを特徴とする請求項1記載の記録方法。

【請求項3】 前記熱可逆性記録媒体へのエネルギー印加を、発熱体によって 行うことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の記録方法。

【請求項4】 前記熱可逆性記録媒体へのエネルギー印加を、レーザの照射に よって行うことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の記録方法。

【請求項5】 前記熱可逆性記録媒体が、基体、コレステリック液晶材料を含む感熱記録層、保護層からなることを特徴とする請求項1、請求項2、請求項3 又は請求項4記載の記録方法。

【請求項6】 前記熱可逆性記録媒体が、基体、コレステリック液晶材料を含む感熱記録層、光熱変換体、保護層からなることを特徴とする請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4記載の記録方法。

【請求項7】 コレステリック液晶材料を含む感熱記録層を設けた多色表示可能な熱可逆性記録媒体に対して、加熱温度が低温になるほどエネルギーの印加時間を長くするエネルギー印加手段を備えたことを特徴とする記録装置。

【請求項8】 前記エネルギー印加手段は、前記熱可逆性記録媒体へのエネルギー印加時間をパルスの時間幅及び/又は数で調整することを特徴とする請求項7記載の記録装置。

【請求項9】 前記エネルギー印加手段は発熱体を備えていることを特徴とする請求項7又は請求項8記載の記録装置。

【請求項10】 前記エネルギー印加手段はレーザ発生器を備えていることを 特徴とする請求項7又は請求項8記載の記録装置。

【発明の詳細な説明】

## [0001]

## 【産業上の利用分野】

本発明は、多色表示可能な熱可逆性記録媒体へ画像を記録する方法及び記録装置に関する。

## [0002]

## 【従来の技術と課題】

近年、電子情報の可視化や省資源の観点から画像の記録と消去が繰り返し可能な可逆性感熱記録媒体が注目され、実用化されているものもある。その代表的なものとしては、高分子・低分子混合系やロイコ染料・長鎖アルキル系顕色剤混合系が知られている。

#### [0003]

今後、より多くの情報量の記録が必要であることから、フルカラーかつ高精細記録が可能な可逆性感熱記録媒体が求められている。ところが、高分子・低分子混合系では表示色が原理的に白濁と透明に限られており、また、ロイコ染料・長鎖アルキル系顕色剤混合系においても単色カラーあるいは2色カラーのみの発色である。

#### [0004]

多色の記録及び消去が可能な記録媒体に有効な材料として、分子量が1000程度のコレステリック液晶材料が知られている(特開平11-24027号公報)。このコレステリック液晶材料は、液晶相温度領域内で特定の波長のみの選択反射を示し、温度によって選択反射波長が変化する特徴を有している。また、このコレステリック液晶材料では液晶相温度領域から固相温度領域への急冷により、特定波長の選択反射状態を固定化することができ、これが熱可逆性記録媒体の材料として有効な特徴となる。

#### [0005]

しかしながら、本発明者らの検討によれば、このコレステリック液晶材料は温度によって色が変化すると同時に記録及び消去に要する時間(応答時間)が異なることが判明した。そのため、一定時間の熱印加による記録では、応答時間が長い温度での記録時に熱量不足のため所定の色へ完全に変化しないという問題が生

じる場合がある。また、応答時間の短い温度での記録では必要以上に熱を加える ことになり、無駄な時間とエネルギーを消費することになる。

## [0006]

そこで、本発明の目的は、印加エネルギーの効率的利用を図り、全表示色領域にわたって高品質な記録を可能とする熱可逆性記録媒体への記録方法及び記録装置を提供することにある。

## [0007]

## 【発明の構成、作用及び効果】

以上の目的を達成するため、本発明者は研究を重ね、以下の知見を得た。

- (1) コレステリック液晶材料は選択反射波長ごとに応答時間が異なり、所望の 記録色を得るためには最適なエネルギー印加時間が必要となる。特に、加熱温度 が低くなると発光色精度が高くなるためにある程度の印加時間が必要となる。
- (2) (1) における印加時間は印加エネルギーのパルス幅及び/又はパルス数によって調整することができる。

#### [0008]

前記知見に基づいてなされた本発明に係る記録方法は、コレステリック液晶材料を含む感熱記録層を設けた多色表示可能な熱可逆性記録媒体に、加熱温度が低温になるほどエネルギーの印加時間を長くする。

#### [0009]

また、本発明に係る記録装置は、コレステリック液晶材料を含む感熱記録層を 設けた多色表示可能な熱可逆性記録媒体に対して、加熱温度が低温になるほどエ ネルギーの印加時間を長くするエネルギー印加手段を備えている。

#### [0010]

前記コレステリック液晶材料は、室温より高い温度でコレステリック相を示して温度に応じた可視波長域の光を反射し、その温度から急冷することによって反射状態のまま固定化する1種類以上の液晶性化合物で構成されている。このような材料としては、例えば、Adv. Mater. 1997, 9, No. 14, P. 1102-1104に記載されるような材料を挙げることができるが、同様の性質を有する他の化学構造を持つ液晶材料であっても構わない。液晶材料には、さらに、他の液晶性化合物や

非液晶性化合物が添加されていてもよい。

#### [0011]

以上のコレステリック液晶材料を含む感熱記録層に対するエネルギーの印加時間を異ならせることで、全表示色領域にわたってコントラストの高い高品質な記録が可能となり、印加エネルギーを効率的に利用することが可能となった。エネルギー印加時間はパルスの時間幅及び/又は数で調整することができる。

## [0012]

エネルギーの印加は、サーマルヘッド等の発熱体によって行うか、レーザの照 射によって行うことができる。レーザの照射によって加熱する場合は、記録媒体 に光熱変換体が設けられていることが好ましい。

#### [0013]

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る熱可逆性記録媒体への記録方法及び記録装置の実施形態について添付図面を参照して説明する。なお、以下に示す各実施形態においては、 具体的な物質名を挙げて説明を行っているが、これはあくまでも一つの実施例であり、本発明はこれらの物質のみを対象とするものではなく、各種の材料を使用することが可能である。

#### [0014]

(熱可逆性記録媒体、図1~3参照)

図1は本発明に係る記録方法の対象となる熱可逆性記録媒体の第1例を示す。 この記録媒体1は、支持体2、感熱記録層3及び保護層4で構成されている。支 持体2及び保護層4の材料としては、ガラス又は高分子材料が用いられている。 特に、支持体2に可撓性のある高分子フィルムを用いると、曲げたり、複数枚綴 じるなどのペーパーライクな扱いが可能となる。高分子材料としては、例えば、 ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリエーテルスルホン、ポリ フェニルサルファイド等を用いることができる。

#### [0015]

選択反射波長以外の光を吸収させるために、光吸収層を設けてもよい。例えば 、図1に示す熱可逆性記録媒体1において支持体2にカーボンブラック等を含む 髙分子フィルムを用いると光吸収層を兼ねることができる。

## [0016]

また、図2に第2例として示す熱可逆性記録媒体1のように、支持体2と感熱 記録層3の間に光吸収層5を設けてもよい。光吸収層5の材料としては、カーボ ンブラックや色素等を含む樹脂や塗装用の塗料を用いることができる。

## [0017]

また、図3に第3例として示す熱可逆性記録媒体1のように、支持体2の感熱 記録層3とは反対側の面に光吸収層5を設けてもよい。なお、この光吸収層5は 以下に説明するレーザを用いた書込みの際の光熱変換体としても機能する。

## [0018]

感熱記録層3は、室温より高い温度でコレステリック相を示して温度に応じた可視波長域の光を反射し、その温度から急冷することによって反射状態のまま固定化するコレステリック液晶材料を含んでいる。コレステリック液晶材料は、1種類以上の液晶性化合物で構成されている。さらに、非液晶性化合物が添加されていてもよい。コレステリック液晶材料として、例えば、以下の化学構造式(A),(B)に示されるような化合物を用いることができる。

#### [0019]

## 【化1】

$$(A)$$

$$(B)$$

$$(B)$$

$$(B)$$

## [0020]

## (温度特性、図4参照)

コレステリック液晶材料の温度特性の例として、前記化合物(A), (B)の 混合物における温度と選択反射ピーク波長の関係を図4に示す。ここでは、32 ℃から110℃の間でコレステリック液晶相に由来する選択反射が見られる。

## [0021]

選択反射を示す温度範囲内において、粘度が低く応答時間が短い高温側ほど選択反射は短波長であり、粘度が高く応答時間の長い低温側ほど長波長である。例えば、化合物(A),(B)の混合物では、青から緑色を示す50℃以上での応答時間は0.5秒以内であるのに対し、橙色を示す40℃では1秒以上である。

## [0022]

このような温度による応答時間の違いは、化合物(A), (B)の混合物に限らず、ほとんどのコレステリック液晶材料にみられる傾向である。従って、コレステリック液晶材料を用いた熱可逆性記録媒体への書込みにおいて、エネルギー印加時間を温度に応じた最適な設定にすることによって、特に、加熱温度が低温になるほどエネルギー印加時間を長くすることによって、エネルギー利用が効率的で、色の未変化部分が無くて高品位での記録が可能になる。

#### [0023]

(記録装置、図5,6参照)

エネルギーを印加する記録装置として、熱可逆性記録媒体に接触させることができる発熱体を有する加熱装置を用いることができる。このような装置の形態として、例えば、熱転写プリンタに用いられているようなサーマルヘッドや、熱スタンプ等を使用することができる。また、レーザ走査装置を使用することもできる。

#### [0024]

発熱体による記録装置の例として、図5にサーマルプリンタを示す。このプリンタはハウジング10内に、熱可逆性記録媒体1の進行方向Bに沿って、搬送ローラ11,12、ヒートローラ13,14、冷却器15、サーマルヘッド16、プラテン17が設置されている。

#### [0025]

記録媒体1は、入り口10aからプリンタ内に進入し、搬送ローラ11,12からヒートローラ13,14へ送られて加熱され、さらに冷却器15で急冷される。この工程で、記録媒体1の記録が消去される。次に、記録媒体1はプラテン17とサーマルヘッド16の間に搬送され、ここで必要な情報が書き込まれる。サーマルヘッド16により加熱されて表示状態になった記録媒体1は、サーマル

ヘッド16からの加熱の停止後自然に急冷され、書込みの固定化が図られ、出口 10bから排出される。

## [0026]

なお、サーマルヘッド16に設けられた発熱体を通過した後、記録媒体1は自然冷却により急冷されることになるので、記録媒体1の冷却手段は本来不要であるが、より確実に記録を行わせるために、図5に示したように冷却器15を設けたり、サーマルヘッド16の下流にいまひとつの冷却器を設けてもよい。

## [0027]

また、エネルギー印加方法としてレーザの照射も可能である。レーザ光源として炭酸ガスレーザ、YAGレーザ、エキシマレーザ、半導体レーザなどを用いることができる。コレステリック液晶材料が吸収しない発振波長を有するレーザを用いる場合には記録媒体内に熱発生源として光熱変換体を設ける。一方、コレステリック液晶材料が吸収できる発振波長を有するレーザを用いた場合はコレステリック液晶材料自身が発熱するので、光熱変換体を設けなくてもよい。

#### [0028]

レーザによる記録装置の例として、図6にレーザプリンタを示す。このレーザプリンタはレーザ光源31を駆動回路33によって変調し、放射されたレーザビームをコリメータレンズ32を介してポリゴンミラー34に入射する。ポリゴンミラー34は矢印C方向に回転駆動され、この回転に基づいてレーザビームが偏向され、記録媒体1上を直線状に走査し、記録媒体1が矢印B方向に搬送されることで、2次元の情報が書き込まれる。なお、図示されていないが、レーザプリンタには、f θ レンズ等の光学素子も設置されている。書き込む色はレーザ光源31の放射エネルギー及び/又はエネルギー印加パルス幅により制御する。また、書き込む色ごとにレーザ光源を設けてもよい。

## [0029]

(エネルギー印加の態様、図7参照)

前記サーマルプリンタ又はレーザプリンタのいずれにおいても、パルス幅を長くとも10ミリ秒以下、好ましくは1ミリ秒以下で制御可能な装置を用いる。到 達温度と保持時間はエネルギーの単位時間当たりの強度と印加時間幅及び/又は 印加パルス数を変化させることによって制御できる。例えば、印加時間幅を変化させる場合には図7(A)に示すように、高温で記録する場合より応答時間が長くなる低温での記録においてエネルギー印加時間幅を長くする。また、印加パルス数を変化させる場合には図7(B)に示すように、高温で記録する場合よりも低温での記録においてエネルギー印加パルスの数を多くする。

## [0030]

また、エネルギー印加をパルス数制御することによって、加熱だけではなく冷却速度を制御することもできる。このとき、パルス幅とパルス間隔と単位時間当たりのエネルギー強度のうち一つ以上を加熱時とは異なる条件とする。加熱後にコレステリック液晶材料が応答できないほど短いパルス時間幅かつ低周波数でエネルギー印加することにより徐冷条件にすることができる。例えば、最短応答時間が50ミリ秒のコレステリック液晶材料を用いた場合、加熱後に1ミリ秒幅のパルスを5Hzで印加することにより徐冷条件にすることができる。

## [0031]

## (実施例1)

よく洗浄された黒色のポリエチレンテレフタレート(PET)(東レ社製:ルミラーX30、12μm厚)フィルム上に平均粒径が20μmのシリカ製スペーサをエタノールに分散させてスプレー塗布した。次に、コレステリック液晶性を有する化合物(A)を黒色PETにのせ、130℃のホットプレート上で融解させた。融解した化合物(A)の上から透明のPETフィルム(東レ社製:ルミラー#6FC53、6μm厚)を貼り付けたガラス板を、透明PET側が化合物(A)に接触するように被せて室温まで冷却した後、ガラス板のみを取り除いた。その後、黒色PETと透明PETの間の液晶周辺部をフォトレック(積水ファインケミカル社製)で接着し、黒色PETが支持体で、透明PETを保護層とした熱可逆性記録媒体を得た。

## [0032]

この熱可逆性記録媒体をホットプレート上で130℃まで加熱して等方相にした後、80℃まで徐冷して緑色の選択反射を示す状態とした。その後、氷水に浸けて急冷させたところ、緑色の選択反射状態で固定された。

## [0033]

次に、熱可逆性記録媒体の感熱記録層側から $Nd^{3+}$ :  $YAGV-ザ(V-ザ加工装置: LAY-603A、東芝社製) からの出力光(132<math>J/cm^2$ ・パルス、パルス幅: 0.8ミリ秒)を10Hzで3回照射したところ、照射部分が黄緑色に変化した。

## [0034]

#### (比較例1)

前記実施例1と同様にして得た緑色の選択反射状態で固定された熱可逆性記録 媒体の感熱記録層側からYAGレーザからの出力光(132J/cm²・パルス 、パルス幅:0.8ミリ秒)を1回照射したところ、照射部分に変化は無かった 。このように前記実施例1と出力が同じであっても、パルス数が少なく、エネル ギー印加時間が短いと書き込むことができない。

## [0035]

## (実施例2)

前記実施例1と同様にして得た緑色の選択反射状態で固定された熱可逆性記録 媒体にYAGレーザからの出力光(173J/cm²・パルス、パルス幅:0. 8ミリ秒)を1回照射したところ、照射部分が青色に変化した。前記比較例1で は出力が132J/cm²・パルスの場合には記録できなかったが、同じパルス 幅であってもレーザ光強度を大きくして到達温度を高くすると、より短波長の色 での書込みができた。即ち、選択反射波長によって最適なエネルギー印加時間が 異なっているため、同じ印加時間でも低温で長波長選択反射状態の書込みができ ずに高温で短波長選択反射状態の書込みができた。

#### [0036]

#### (実施例3)

前記実施例1において、コレステリック液晶材料を化合物(A)と化合物(B)の重量比1:1の混合物とした他は前記実施例1と同様にして熱可逆性記録媒体を得た。この熱可逆性記録媒体をホットプレート上で130℃まで加熱して等方相にした後、40℃まで徐冷して橙色の選択反射を示す状態とした。その後、氷水に浸けて急冷させたところ、橙色の選択反射状態で固定された。

## [0037]

次に、熱可逆性記録媒体の感熱記録層側からYAGV-ザからの出力光(150J  $Cm^2$ ・パルス、パルス幅:0.8 ミリ秒)を12Hz で2回照射したところ、照射部分が青緑色に変化した。

## [0038]

#### (実施例4)

前記実施例3と同様にして得た橙色の選択反射状態で固定された熱可逆性記録 媒体にYAGレーザからの出力光(140J/cm<sup>2</sup>・パルス、パルス幅:0. 8ミリ秒)を5Hzで5回照射したところ、照射部分が黄色に変化した。

## [0039]

## (実施例5)

#### [0040]

#### (比較例2)

前記実施例5と同様にして得た青色の選択反射状態で固定された熱可逆性記録 媒体の感熱記録層側からサーマルヘッドで10ミリ秒間、50℃に加熱したとこ ろ、加熱部分に変化は無かった。このようにエネルギー印加時間が短いと色を変 化させることができない。

#### [0041]

#### (実施例6)

前記実施例5と同様にして得た青色の選択反射状態で固定された熱可逆性記録 媒体の感熱記録層側から50℃に加熱したサーマルヘッドで10ミリ秒間の加熱 を50ミリ秒ごとに5回行ったところ黄緑色に変化し、すぐに急冷することによ り黄緑色反射状態で固定された。このように短い加熱を数回行うことによって書 込みができた。

[0042]

(実施例7)

[0043]

(他の実施形態)

なお、本発明に係る記録方法及び記録装置は前記実施形態に限定するものではなく、この要旨の範囲内で種々に変更することができる。

[0044]

特に、加熱手段は、前述のサーマルプリンタ、レーザプリンタ以外に種々の装置を使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の記録方法が適用される熱可逆性記録媒体の第1例を示す断面図。

【図2】

本発明の記録方法が適用される熱可逆性記録媒体の第2例を示す断面図。

【図3】

本発明の記録方法が適用される熱可逆性記録媒体の第3例を示す断面図。

【図4】

コレステリック液晶材料の温度特性を示すグラフ。

【図5】

サーマルプリンタの概略構成図。

【図6】

レーザプリンタの概略構成図。

## 特2000-091611

## 【図7】

本発明に係る記録方法における印加エネルギーのパルス波形を示すチャート図

## 【符号の説明】

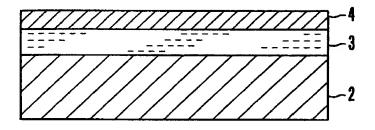
- 1 …熱可逆性記録媒体
- 2…支持体
- 3 …感熱記録層
- 4 …保護層
- 5 …光吸収層 (光熱変換体)
- 16…サーマルヘッド
- 3 1 … レーザ光源

【書類名】

図面

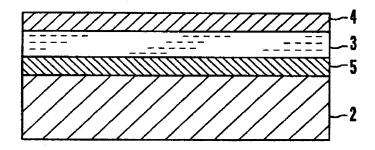
【図1】

1



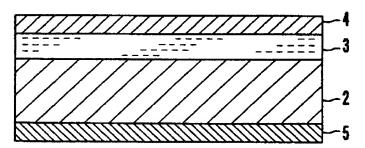
【図2】

1

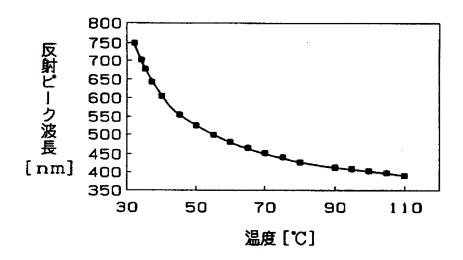


【図3】

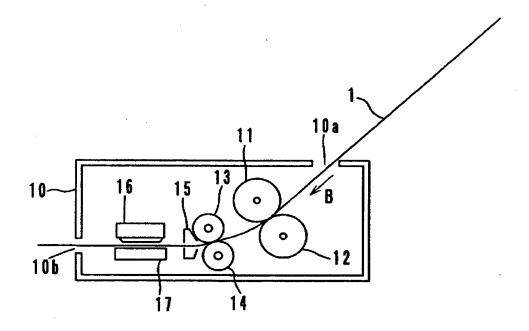
1



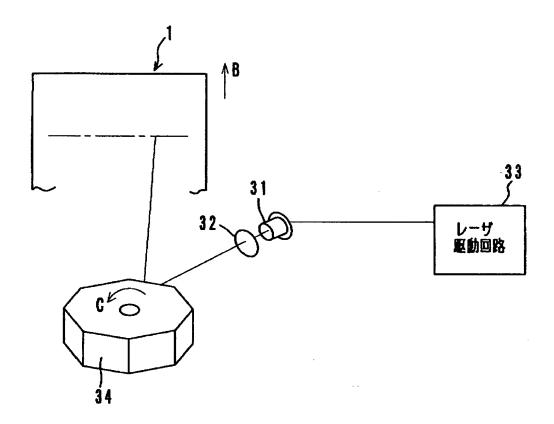
【図4】



【図5】



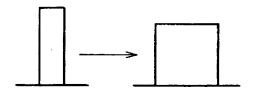
# 【図6】



## 【図7】

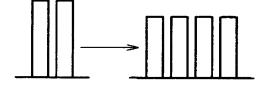
# (A)

短波長(高温) 長波長(低温)



# (B)

短波長(高温) 長波長(低温)



## 【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 印加エネルギーの効率的利用を図り、全表示色領域にわたって高品質な記録を可能とする熱可逆性記録媒体への記録方法及び記録装置を得る。

【解決手段】 コレステリック液晶材料を含む感熱記録層を設けた多色表示可能な熱可逆性記録媒体1に、加熱温度が低温になるほどエネルギーの印加時間を長くする。エネルギー印加時間は、例えば、印加パルスの時間幅及び/又は数で調整する。エネルギーの印加はサーマルヘッド16により行われ、レーザの照射によって行ってもよい。

【選択図】 図5

## 出願人履歴情報

識別番号

[000006079]

1. 変更年月日

1994年 7月20日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル

氏 名 ミノルタ株式会社